



CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

EXPOSÉ D'INVENTION

Publié le 16 mars 1951

Classe 360

Demande déposée: 7 octobre 1947, 18 h. — Brevet enregistré: 31 décembre 1950.

BREVET PRINCIPAL

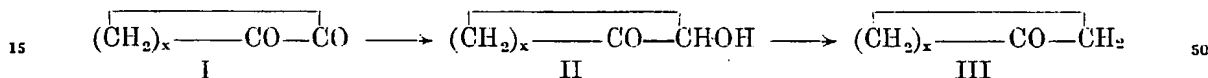
Firmenich & Co., successeurs de la Société Anonyme M. Naef & Cie., Genève (Suisse).

Procédé de préparation de la cyclopentadécane.

La titulaire a fait la constatation inattendue que dans les 1,2-cyclanolones ayant de 10 à 18 chaînons dans le cycle (formule II), le groupe hydroxyle peut être réduit en groupe $-\text{CH}_2$ avant que le groupe cétonique ne soit lui-même réduit en groupe $-\text{CH}_2$, et ceci avec un bon rendement, ce qui permet une réduction directe des 1,2-cyclanolones en cyclanones (formule III).

Cette réduction partielle peut être exécutée au moyen de zinc et d'acide chlorhydrique, en présence ou en l'absence d'un dissolvant organique. Elle offre l'avantage de pou-

voir être appliquée à des 1,2-cyclanolones non seulement pures, mais aussi à des 1,2-cyclanolones impures, telles que celles obtenues selon le procédé du brevet des U.S.A. N° 2228268, qui contiennent encore des produits isomères ou des cyclopolyméthylène-1,2-dicétones (formule I). Ces dicétones sont d'abord réduites en cyclanolones, de sorte que les cyclanolones qui en contiennent donnent des rendements en polyméthylène-cétones presque aussi bons que les rendements obtenus avec des cyclanolones pures.



Dans les trois formules ci-dessus, x est un nombre entier allant de 8 à 16.

La réduction des cyclanolones en cyclanones étant une réduction partielle, il est naturellement nécessaire de maintenir les conditions de réduction dans des limites telles que la différence de réductibilité des deux groupes fonctionnels (qui atteint son maximum dans le cycle décannique) soit mise à profit autant que possible. Le mieux est de régler la réduction de façon qu'elle produise juste un peu de cyclane à côté de la cyclanone. Ce réglage peut être obtenu soit par un réglage de la température, soit par un réglage de la concentration de l'acide chlorhydrique utilisé conjointement avec du zinc, soit encore par le choix des dissolvants dans lesquels la réduction est effectuée, de la dilution des réactifs, etc.

Etant donné que les cyclanolones (formule II), ou leur mélange avec les cyclandiones (formule I), sont devenues d'un accès facile, leur réduction représente un progrès industriel important pour la fabrication des cétones cyclopolyméthyléniques. Suivant la méthode de réduction utilisée et la grandeur du cycle, les rendements varient entre 50 et 90% des rendements théoriques.

Le présent brevet a pour objet un procédé de préparation de la cyclopentadécane, basé sur les constatations ci-dessus indiquées. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on soumet de la cyclopentadécanol-1-one-2 à une réduction partielle au moyen de zinc et d'acide chlorhydrique.

Cette réduction peut être conduite en l'absence ou en présence d'un dissolvant organique, par exemple dans un milieu liquide ren-

fermant un tel dissolvant. La cyclopentadécane obtenue, qui est un composé connu, peut avantageusement être utilisée comme matière première dans l'industrie des parfums.

Voici deux exemples d'exécution du procédé objet du présent brevet:

Exemple 1:

On dissout 8 g de cyclopentadécanol-1-one-2, distillée une fois, dans un mélange de 160 cm³ de dioxane. On ajoute 40 g de tournure de zinc à la solution et on la chauffe à ébullition en y introduisant un courant d'acide chlorhydrique gazeux avec une vitesse de 15 g à l'heure. Au fur et à mesure que le zinc est dissous, on diminue la vitesse du courant gazeux jusqu'à 3 g par heure. La réduction dure environ 2½ à 3 h. On élimine le dioxane et le zinc, puis on lave le produit de réaction dissous dans de l'éther avec du carbonate de soude et de l'eau. On récupère environ 16 g de zinc. On distille le produit sous 0,04 mm de pression et on obtient une fraction de 6,55 g qui distille entre 111 et 153° C. On traite cette fraction à froid par de l'éther de pétrole léger et on enlève ainsi 0,26 g de produits insolubles. Pour identification, le produit soluble est transformé en semicarbazone; on en obtient 6,5 g fondant à 182—183° C. Si on mélange la semicarbazone ainsi obtenue avec la semicarbazone de l'exaltone fondant à 187° C, le point de fusion de cette dernière ne subit pas d'abaissement. Rendement: 70% du rendement théorique. 0,7 g de produit ne donne pas de semicarbazone.

Exemple 2:

On dissout 10 g de cyclopentadécanol-1-one-2, distillée une fois, dans 30 cm³ d'éthanol. A ce mélange, on ajoute à froid 10 cm³ d'acide chlorhydrique aqueux concentré (40%) et 2 g de tournure de zinc. On chauffe le tout à ébullition. Dès que le zinc est presque consommé, on ajoute de nouveau 2 g de zinc frais et 5 cm³ d'acide chlorhydrique, de sorte que la concentration de l'acide ne dépasse jamais 8%. Après avoir ajouté de cette manière 22 g de zinc (dont 17,1 g sont con-

sommés) et 55 cm³ d'acide chlorhydrique, on extrait le produit de réaction à l'éther. On obtient 9,68 g de parties neutres dont 7,71 g distillent sous 0,07 mm entre 117—170° C (6,43 g entre 117—127° C). Pour identification, on transforme cette fraction en semicarbazone, dont on obtient 7,73 g, de point de fusion 182—185° C. Le rendement en cyclopentadécanolone (exaltone) est de 66% du rendement théorique.

Si, dans les exemples ci-dessus, on emploie de la cyclopentadécanolone en plus grande dilution, la quantité des résidus diminue et les rendements augmentent.

REVENDEICATION:

Procédé de préparation de la cyclopentadécane, caractérisé en ce que l'on soumet de la cyclopentadécanol-1-one-2 à une réduction partielle au moyen de zinc et d'acide chlorhydrique.

SOUS-REVENDEICATIONS:

1. Procédé selon la revendication, caractérisé en ce que l'on utilise comme matière première une cyclopentadécanol-1-one-2, à l'état impur.

2. Procédé selon la revendication, caractérisé en ce que l'on effectue la réduction partielle dans un milieu liquide renfermant un dissolvant organique.

3. Procédé selon la revendication, caractérisé en ce que l'on effectue la réduction partielle à l'aide d'acide chlorhydrique gazeux.

4. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'on introduit de l'acide chlorhydrique gazeux dans un mélange contenant de la cyclopentadécanolone, du zinc et un dissolvant organique.

5. Procédé selon la revendication et la sous-revendication 2, caractérisé en ce que l'on maintient, pendant la réduction, la concentration de l'acide chlorhydrique à environ 8% dans le mélange réactionnel.

Firmenich & Co., successeurs
de la Société Anonyme M. Naef & Cie.
Mandataires: Dériaz, Kirker & Cie., Genève.